Über die Unterscheidung der Carbonate des Magnesiums und Calciums mit Hilfe von Farbreaktionen und ihre Löslichkeit.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät

der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Charlotte Iwert

aus Breslau.

Marburg 1933

Dissertationsdruckerei und -Verlag Konrad Triltsch, Würzburg

Als Dissertation angenommen am 14. Dez. 1931.

Referent:

Herr Prof. Dr. Weigel.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dez. 1931.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter
in Dankbarkeit gewidmet.

Inhalt.

Seite

A. Einleitung 1

B. Methoden zur Unterscheidung von Magnesit, Dolomit und Calcit 1

1. Bisherige Methoden 1

2. Neue Verfahren mit:

a. Diphenylcarbazid-Diphenylcarbazon 2

b. Dihydroxy-azo-p-nitrobenzol 5

c. Chinalizarin 10

3. Vergleichender Überblick über die Verfahren 11

C. Elektrolytische Leitfähigkeitsmessungen über Dolomit gesättigter Lösungen und von Magnesium-Calciumcarbonatlösungen 12

1. Versuchsanordnung 13

2. Bestimmung der spez. Leitfähigkeit über Dolomit gesättigter Lösungen bei ca. 1/100 Atm. Kohlensäure . . 14

3. Elektrolytische Leitfähigkeitsmessungen über Calcit und Dolomit gesättigter Lösungen bei wachsendem Zusatz von Nesquehonitlösung 20

D. Versuche zur Darstellung von Dolomit unter hohem Kohlensäuredruck bei Zimmertemperatur 25

1. Versuchsanordnung 26

2. Versuchsergebnisse 27

E. Zusammenfassung 32

F. Literaturverzeichnis 33

A. Einleitung.

In dem Mineralogischen Institute der Universität Marburg wurden zur Zeit der Anfertigung der vorliegenden Untersuchungen die Edelsteinvorkommen von Mogok, Ober-Burma, mit ihren kristallinen Kalken und Dolomiten bearbeitet. Diese Arbeiten führten dazu, die Frage nach den Bildungsbedingungen des Dolomits erneut zu prüfen. Im Unterschied von den früheren, so zahlreichen Arbeiten über diese, wurde versucht, mit Leitfähigkeitsmessungen das Ziel zu erreichen. Dazu mußte die bisher unbekannte Leitfähigkeit über Dolomit gesättigter Lösungen und die Änderung der Leitfähigkeit gesättigter Calcit- und Dolomitlösungen durch wachsenden Zusatz von Nesquehonitlösungen gemessen werden.

Weiter ließen die Untersuchungen der Dolomite und Kalke und die unten wiedergegebenen synthetischen Versuche zur Herstellung von Dolomit es wünschenswert erscheinen, neue Farbreaktionen zur Unterscheidung von Magnesit, Dolomit und Calcit im Dünnschliffe zu versuchen. In neuerer Zeit werden in der analytischen Chemie in erhöhtem Maße organische Reagentien zum Nachweise der Elemente verwandt. Diese Nachweismethoden haben vor den anorganischen oftmals den Vorteil, daß sie spezifischer und empfindlicher als diese sind. In der vorliegenden Arbeit wurde die Brauchbarkeit der spezifischen Magnesiumreagentien: Chinalizarin, Dihydroxy-azo-p-nitrobenzol und Diphenylcarbazid zur Unterscheidung von Magnesit, Dolomit und Calcit im Dünnschliffe untersucht. Diese Untersuchungen seien hier an erster Stelle behandelt.

B. Methoden zur Unterscheidung von Magnesit, Dolomit und Calcit.

1. Bisherige Methoden.

Zur Lösung der Aufgabe, in einem Gesteine Dolomit, Magnesit und Calcit zu bestimmen, steht eine mannigfaltige Auswahl an Untersuchungsmethoden zur Verfügung. Die optischen Un-

tersuchungen, sofern sie nicht durch Dichte-, Härte- und Habitusbestimmungen unterstützt werden können, geben nicht immer eindeutige Resultate, da sich die Werte der Brechungsindizes der einzelnen Mineralien überschneiden. Zur Ergänzung oder als Ersatz dieser Untersuchungen sind Farbreaktionen ausgearbeitet worden, deren ältere Methoden die Löslichkeits- und Basizitätsunterschiede der drei Mineralien zur Identifizierung benutzen. In neuerer Zeit hat man mittels spezifischer Farbreaktionen Calcit von Magnesit und Dolomit und wiederum auch die beiden letzten von einander unterschieden. Auch auf röntgenographischem Wege — nach F. Halla (1) mittels einer kleinen Debye-Scherrer-Kamera — ist eine Feststellung der drei Mineralien schnell zu erreichen.

Soll die Bestimmung aber im Dünnschliffe erfolgen, so wird die Auswahl der brauchbaren Methoden im wesentlichen auf zwei beschränkt. Nach Lemberg (2) fällt Calcit innerhalb von 10 Minuten aus einer wässerigen Lösung von Aluminiumchlorid Aluminiumhydroxyd aus, während Dolomit in dieser Zeit noch kaum eine Einwirkung zeigt. Der Aluminiumhydroxydniederschlag wird durch Anfärben mittels Blauholzlösung sichtbar gemacht. Nach der Spangenberg'schen Methode (3) wird Calcit neben Dolomit durch Behandlung des Schliffes mit Kupfernitrat- und Ferrocyankaliumlösung bestimmt. Es bildet sich an den Stellen, wo Calcit vorliegt, ein farbiger Ferrocyankupferniederschlag, während Dolomit ungefärbt bleibt.

Die Methoden gestatten nur eine indirekte Bestimmung des Dolomits und sind von zeitlicher Einwirkung und Konzentration der Lösung abhängig.

2. Neue Verfahren mit:

a. Diphenylcarbazid-Diphenylcarbazon.

F. Feigl und H. Leitmeier (4) veröffentlichten eine Methode zur Unterscheidung des Magnesits von Dolomit und Calcit mittels einer alkoholisch-alkalischen Diphenylcarbazidlösung. Danach wird das Versuchsmaterial, im Stück oder pulverisiert, zwei bis drei Minuten in einer ca. 5 prozentigen alkoholisch-alkalischen Diphenylcarbazidlösung gekocht, die Lösung danach abgegossen, und das Mineral solange mit heißem Wasser gewaschen, bis die überstehende Flüssigkeit farblos bleibt. Magnesit ist nach

dieser Behandlung mit einer rotvioletten Farbschicht überzogen, während Dolomit und Kalkstein ungefärbt zurückbleiben. Liegt kein Magnesit vor, so wird der farblosgebliebene Bodenkörper zur Unterscheidung des Dolomits von Calcit mit warmer, verdünnter Salzsäure geätzt und danach obige Farbreaktion wiederholt. Nun erscheint Dolomit angefärbt, während Kalkstein ungefärbt zurückbleibt.

Es wurde versucht, diese Farbmethode für Dünnschliffe auszuarbeiten. Von einer Farbreaktion, welche für Kalkgesteine brauchbar sein soll, muß man verlangen, daß sie Kanadabalsam oder Kollolith, mit welchem der Dünnschliff auf den Objektträger aufgekittet ist, nicht auflöst, da sonst die meist bröckeligen Kalkschliffe unbrauchbar werden; weiter muß die Farbschicht gut an der Oberfläche der Mineralien haften und klar die Kornbegrenzungen erkennen lassen. Die obige Farbreaktion mußte, um für Dünnschliffe brauchbar zu werden, wesentlich modifiziert werden.

Das Diphenylcarbazid und das Diphenylcarbazon, die zu den Untersuchungen gebraucht wurden, wurden nach den genauen Vorschriften von Slotta und Jakobi (5) dargestellt. Als Prüfungsmaterial für die Methode kamen Dünnschliffe folgender Gesteine zur Verwendung: ein grauer rhomboedrischer Magnesitspat von St. Michael, Steiermark (54,33% $CaCO_3$, 45,62% $MgCO_3$, 0,07% $FeCO_3$), ein feinkörniger Zechsteindolomit von Dille, Ungarn, ein feinkörniger Zechsteindolomit von Büdingen und ein zuckerkörniger Dolomit von Sternberg bei Urach (73,46% $CaCO_3$, 26,44% $MgCO_3$, Al_2O_3 in Spuren). Um von dem letzten Material Dünnschliffe machen zu können, mußte es vorher in Kanadabalsam gekocht werden. Der Schliff zerfiel, sobald er in die warme alkoholisch-alkalische Diphenylcarbazidlösung kam, da sich Kanadabalsam in dem Alkohol auflöste. Um weiterhin mit Kanadabalsam oder Kollolith, das gegen Alkohol und Laugen weniger empfindlich als Kanadabalsam ist, arbeiten zu können, wurde versucht, Diphenylcarbazon in Ammoniak zu lösen. Dazu wurde ein Gramm Diphenylcarbazon in ca. 5 ccm 3-prozentigem Ammoniak gekocht. Mit dieser roten Farblösung konnte noch der Magnesiumgehalt einer Lösung von 0,013 g Magnesium im Liter nachgewiesen werden. Der gleiche Versuch mit Diphenylcarbazid verlief negativ. Der eigentlich wirksame Farbstoff, der mit Magnesiumhydroxyd einen gefärbten Niederschlag bildet, scheint also nicht das Diphenylcarbazid, sondern das Diphenylcarbazon zu

sein, wie es auch Slotta und Jakobi (5) annehmen. Verwendet man zum Magnesiumnachweis Diphenylcarbazid, so wird in einer alkoholisch-alkalischen Lösung das Diphenylcarbazid zu Diphenylcarbazon oxydiert, dessen Natriumsalz nun seinerseits eine Adsorptionsverbindung mit Magnesiumhydroxyd eingeht. Ist verhältnismäßig viel Magnesium vorhanden, so genügt eine Ausfällung desselben mit Ammoniak, also eine ammoniakalische Diphenylcarbazonlösung zum Nachweis. Die Empfindlichkeit des Nachweises nimmt mit der Alkalität der Lösung zu, da Magnesiumhydroxyd von stark alkalischen Lösungen quantitativ gefällt wird. Die Empfindlichkeitsgrenze einer alkoholischen Diphenylcarbazonlösung mit 6n-Natronlauge beträgt: 1:120 000; die einer ammoniakalischen Lösung etwa 1:90 000.

Zum Anfärben von nicht dolomitisch gebundenem Magnesium im Dünnschliffe wurde eine Diphenylcarbazonlösung verwandt, welche durch Kochen von 0,25 g Diphenylcarbazon in 5—6 ccm. 10-prozentigen Ammoniaks erhalten wurde. Die Farblösung wurde von dem teilweise nicht aufgelösten Diphenylcarbazon abgegossen, der Dünnschliff in der noch warmen Lösung ca. 10 Minuten liegen gelassen und danach gewässert, bis die überstehende Flüssigkeit farblos blieb. Magnesit erscheint dann rotviolett angefärbt. Um anschließend den Dolomit zu identifizieren, muß der Schliff geätzt werden.. Hierbei ist es von Bedeutung, daß die Oberfläche der einzelnen Dolomitkörner gleichmäßig angegriffen wird, und das freiwerdende Magnesium an der Stelle der Reaktion verbleibt. Mit warmer, verdünnter Salzsäure war dies nur selten zu erreichen, selbst wenn versucht wurde, mit Gelatine-, Agar-Agar- oder Kollodiumschichten auf dem Schliffe zu arbeiten. Bessere Resultate werden bei Anwendung von Salzsäuredämpfen erzielt. Setzt man den Schliff, der vorher schwach angefeuchtet ist, etwa eine Minute Salzsäuredämpfen aus und neutralisiert dann die überschüssige Salzsäure durch Ammoniak, so setzt sich auf der Dolomitoberfläche Magnesiumchlorid ab, welches in alkalischer Lösung in Magnesiumhydroxyd übergeht und durch Diphenylcarbazon angefärbt wird. Die angefärbten Schliffe ließen aber erkennen, daß das Ätzen nicht gleichmäßig vor sich gegangen war. Stellenweise war der Kalkspat vollkommen aufgelöst, der Dolomit aber nicht oder nur teilweise angegriffen. Die Kornbegrenzungen traten nicht deutlich hervor.

Wendet man an Stelle der Salzsäure Flußsäure an, so fallen

die schwerlöslichen Magnesium- und Calciumsalze dieser Säure aus. Für Anschliffe bewährte sich folgende Methode: der Anschliff wird 5—10 Minuten in 5-prozentiger Flußsäure, der etwas Schwefelsäure beigefügt ist, auf dem Wasserbade bei 30—40° erwärmt und darauf vorsichtig in kaltes Wasser getaucht, um die anhaftende Flußsäure möglichst zu entfernen. Dann wird der Anschliff längere Zeit in der heißen Farblösung gelassen und in schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen bis die überstehende Flüssigkeit farblos bleibt. Sollte auf diese Weise Dolomit in Dünnschliffen nachgewiesen werden, so wurde die Dauer der Anätzung auf 2—3 Minuten bei 30° verkürzt; im übrigen wurde der Prozeß ganz wie bei den Anschliffen ausgeführt. Die Dolomitkörner treten nach dem Anfärben deutlich begrenzt hervor, und die Farbschicht ist ziemlich gleichmäßig auf ihnen verteilt.

Bei Anwendung einer alkalisch-alkoholischen Diphenylcarbazonlösung ist der Reaktionserfolg im Unterschied zu der Methode nach Lemberg in weiten Grenzen von der zeitlichen Einwirkung unabhängig. Nach mehrstündiger Einwirkung der Farblösung auf Dolomit konnte keine Anfärbung beobachtet werden; erst nach einem Tage zeigte sich eine geringe Anfärbung, die nach zwei Tagen deutlicher geworden war.

b. Dihydroxy-azo-p-nitrobenzol.

Ruigh (6) referiert über eine Arbeit von K. Suitsu und K. Okuma (7), in der ein für Magnesium spezifischer Nachweis mittels Dihydroxy-azo-p-nitrobenzol angegeben ist. Nach Engel (8) können mit diesem Reagens noch $3 \cdot 10^{-6}$ g Magnesium erfaßt werden. Die Hydroxyde von Cadmium, Kobalt und Nickel geben sehr ähnliche Reaktionen; Eisenhydroxyd stört insofern, als es durch die braune Farbe geringe Mengen Magnesium verdecken kann. Das o, p Dihydroxy-azo-p-nitrobenzol wird nach Angaben von Ruigh (6) auf folgende Weise dargestellt.

Als Ausgangsmaterial dient das p-Nitranilin. 1/2 Mol p-Nitranilin (7 g) werden in etwa 30 ccm heißer Salzsäure (1:1) aufgelöst; die Lösung wird auf 40 g Eis gegossen und allmählich mit 4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser versetzt. Nach Beendigung der Diazotierungsreaktion wird zu der Diazo-p-nitrobenzolchloridlösung die theoretische Menge Resorcin (5,5 g) in 20 ccm verdünnter Natronlauge allmählich zugefügt. Dabei fällt der rötlichbraune Farbstoff als dichter Niederschlag aus. Die Lösung wird

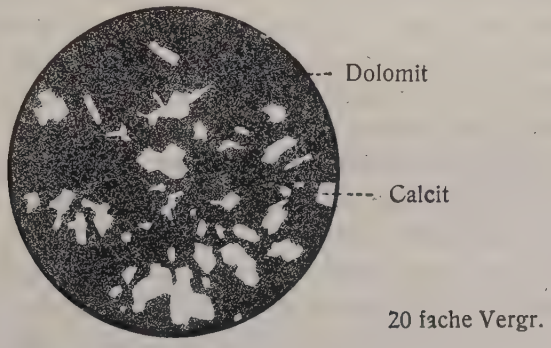
mit verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und mit Wasser soweit verdünnt, daß ein bequemes Abfiltrieren auf der Nutsche möglich ist. Aus heißem Methylalkohol wird der Farbstoff umkristallisiert und bei 50° getrocknet. Die Ausbeute entspricht dem theoretischen Werte von 1/2 Mol (12,9 g).

Will man geringe Mengen Magnesium nachweisen, so stellt man sich nach Engel (8) eine 0,5%-ige Farblösung in einprozentiger Natronlauge her. Zu der Substanz, die auf Magnesium zu untersuchen ist, fügt man 5—6 ccm 6n-Natronlauge und einen Tropfen Farblösung. Es bildet sich sofort an den Stellen, wo Magnesium vorhanden ist, ein blauer Farbfleck, der nach schnellem Auswaschen mit wenig Wasser sichtbar wird. Nach längerem Stehen an der Luft wird der blaue Farbfleck grün.

Soll das Magnesium in einer Lösung nachgewiesen werden, so wird ein Tropfen Farblösung hinzugefügt, und die Lösung stark alkalisch gemacht. Es tritt dann eine typisch blaue Farbe auf, die durch feinverteiltes Magnesiumhydroxyd verursacht ist, welches den Farbstoff adsorbiert hat, und dadurch noch bei geringer Konzentration in der Lösung sichtbar gemacht wird. Da die violette Farbe der 0,5-prozentigen Farbstofflösung noch zu stark war, um ganz geringe Mengen Magnesium erkennen zu lassen, wurde die Lösung erst dadurch verdünnt, daß 2 Tropfen der 0,5-prozentigen Farbstofflösung mit 5 ccm 6n-Natronlauge vermischt wurden; und erst von dieser verdünnten Lösung wurde ein Tropfen zu der Magnesiumlösung hinzugefügt. Auf diese Weise konnte noch der Magnesiumgehalt einer Magnesiumsulfatlösung, welche 0,004 g Magnesium pro Liter enthielt, nachgewiesen werden. Im Tyndalkegel war deutlich ein Niederschlag in der Lösung zu erkennen. Die Erfassungsgrenze beträgt also 1:250 000.

Mit einer o, p Dihydroxy-azo-p-nitrobenzollösung ist es möglich, Dolomit direkt anzufärben. Die leichter löslichen Magnesiumsalze werden sofort angefärbt, Dolomit nach einigen Stunden und weniger intensiv. Die mit Kollolith angefertigten Dünnschliffe werden zur Prüfung auf Magnesit 5—10 Minuten in die 0,5-prozentige Farblösung gelegt und danach in schwach alkalischem Wasser gewaschen. Unter dem Mikroskop erscheinen dann die Magnesitkörner scharf umgrenzt und gleichmäßig angefärbt. Stellenweise ist der Farblack etwas rissig. Läßt man einen Schliff 5—6 Stunden in der Farblösung liegen, so ist auch der Dolomit des Schliffes blau angefärbt. Magnesiumcarbonat erscheint bei

gleicher Behandlung tiefer blau bis schwarz; Calcit bleibt ungefärbt. Sehr störend bei dieser Färbungsmethode ist die Unbeständigkeit des Farbniederschlages an der Luft. Der Kohlensäuregehalt derselben wirkt zersetzend, indem der Farblack zuerst neutralen, schließlich sauren Charakter annimmt. Die blaue Magnesiumfarbverbindung ist nur in alkalischer Lösung haltbar. An der Luft wird die blaue Farbe zuerst grün, dann gelb, in dünnen Schichten farblos erscheinend. Die grüne Färbung ist wahrscheinlich durch Mischung des noch unzersetzten, blauen Magnesiumniederschlages mit dem in saurer Lösung gelben Farbniederschlag bedingt. Ist die blaue Färbung schon in die grüne übergegangen, so kann man sie durch Baden in 6n-Natronlauge wieder zurückgewinnen. Um also den gut sichtbaren, blauen Farbniederschlag für längere Zeit zu erhalten, muß Kohlensäure ausgeschlossen werden. Die angefärbten Schliffe wurden deshalb in schwach



Zeichnung 1.
Zechsteindolomit von Dille, Ungarn
angefärbt mit Chinalizarin;
im durchfallenden Lichte beobachtet.

alkalischem Wasser gebadet, und in mit Natronkalk gefülltem Exsikkator getrocknet und aufbewahrt. Bei einiger Übung gelingt es, die angefärbten, getrockneten Schliffe mit Kollolith zuzudekken und so für längere Zeit haltbar zu machen: auf einer 60 bis 70° heißen Metallplatte wurde auf einem Deckgläschen ein Tropfen Kollolith flüssig gemacht und über das ganze Gläschen verteilt. Der Schliff selbst wurde ganz leicht vorgewärmt und das Deckgläschen mit der Kollolithschicht darauf gedrückt. Die blaue Farbschicht blieb dann unversehrt erhalten.

Als Versuchsmaterial dienten die schon beim Diphenylcarbazid angeführten Kalke und Dolomite. In dem Zechsteindolomit

(Zeichnung I) traten unter dem Mikroskop die nicht angefärbten Kalkspatkristalle im durchfallenden Lichte scharf umgrenzt weiß aus der gefärbten dolomitischen Grundmasse hervor.
Im auffallenden Lichte zeigen die magnesiumhaltigen Stellen die blaue Farbe des organischen Magnesiumniederschlages, während sie bei durchfallendem Lichte — z. B. beim Zeichnen der Schliffe unter einem Edinger-Apparat — dunkel neben den ungefärbten Stellen erscheinen. Ein Kalk von Mogok zeigte im Anschliff deutliche Blaufärbung der Hauptmenge des Materials. Nur einige Kalcitadern und -kristalle lagen ungefärbt dazwischen.

Es zeigte sich, daß die Farbschicht beim Trocknen rissig wurde und in viele kleine Farbflecke zerfiel, welche aber noch genau die Oberfläche und Begrenzung der magnesiumhaltigen Kristalle anzeigte. Beobachtet man den angefärbten Schliff noch während er feucht ist, so sieht man die Oberflächen der Kristalle gleichen Magnesiumgehaltes mit einer gleichmäßig intensiven Farbschicht überzogen. Ein reiner Dolomitkristall von Imfeld, Binnental, der auch zu den weiter unten mitgeteilten Leitfähigkeitsmessungen diente, war nach 14-stündigem Liegen in der Farblösung mit einer dünnen Farbschicht überzogen.

Mit obiger Farbmethode gelingt es, nicht nur Carbonate, sondern auch manche Silikate anzufärben, die, wie der Dolomit längere Zeit in der Farblösung liegen müssen.

Von einem Diopsid aus dem Zillertal ist im Handbuch von Doelter (9) folgende Analyse angegeben:

MgO	16,02%
CaO	24,99%
FeO	3,29%
Al_2O_3	0,23%
Fe_2O_3	0,15%
SiO_2	54,85%
	99,53%

Unzerkleinert oder grobkörnig färbte sich Diopsid dieses Fundortes während eines halben Tages in der Reagenzlösung nicht an. Wurde die überstehende Flüssigkeit abfiltriert, so zeigte sich auf dem Filter ein geringer blauer Niederschlag. Erst nach sechs Tage langem Stehen in der Farblösung war der Diopsid mit einer gleichmäßig dünnen Farbschicht überzogen. Zerkleinerte man ihn im Achatmörser ziemlich fein, so war er nach 5 Stunden in der Farblösung schwach gefärbt. Der Diopsid wird von verdünn-

ter Natronlauge weniger angegriffen als von Wasser. Feines Diopsidpulver wurde etwa eine halbe Stunde in Natronlauge gekocht, die überstehende Flüssigkeit mit dem Azofarbstoff auf Magnesium geprüft und getrennt davon auch der Bodenkörper. Ein entsprechender Versuch mit destilliertem Wasser an Stelle der Natronlauge ergab einen deutlich nachweisbaren Magnesiumgehalt. Ähnliche Beobachtungen sind von Clarke und Schneider (10) an Serpentin gemacht worden. Sie fanden, daß der Serpentin von kochender Sodalösung nicht angegriffen wird, in kohlensäurehaltigem Wasser ist er dagegen sehr deutlich löslich. Leitmeier bestimmte die Löslichkeit in Wasser zu 3,07% MgO.

Bowenit ist dem Serpentin chemisch gleichwertig. Zu den Farbversuchen wurde ein hellgrüner stark durchscheinender Bowenit von Smithfield, Rhode Island verwandt, der an einigen Stellen weiße Adern und Flecken zeigte. An diesen trat sofort Blaufärbung auf, die nach längerem Liegen in der Farblösung intensiver, jedoch nicht ausgedehnter wurde. Anschliff und grobkörniges Material wurden zwei Tage in die Farblösung gelegt und auch dann wurde nur geringe fleckenartige Blaufärbung beobachtet, die sich auf die weißlichen Stellen des Bowenits beschränkte. Dünnschliffe zeigten das gleiche Resultat. Um den Bowenit von Carbonaten zu befreien, wurde er zweimal mit Essigsäure gekocht, gut ausgewaschen und dann einen Tag in die Farblösung gelegt. Er zeigte danach keine Anfärbung. Glühte man jedoch dasselbe mit Essigsäure behandelte Material etwa eine halbe Stunde vor dem Gebläse und nahm nach dem Abkühlen die Farbreaktion vor, so ergab sich intensive Blaufärbung. Bei dem Erhitzen hatte sich wahrscheinlich Magnesiumoxyd gebildet, das nun angefärbt wurde.

Meerschaum von Anatolien, dem nach C. Doelter (11) die chemische Formel $2(MgSiO_3) \cdot H_2SiO_3 \cdot nH_2O$ zukommt, war nach einhalbstündigem Liegen in der Farblösung intensiv angefärbt. Bei Schweizerit aus dem Saastal, Tirol, wurden weiße Stellen, Magnesiumcarbonat, sofort angefärbt, während die grüne Grundmasse ungefärbt zurückblieb. Sibirischer Asbest wurde stellenweise, besonders an den Faserkanten angefärbt.

Die Serpentine werden also erst nach dem Glühen vor dem Gebläse von einer alkalischen Dihydroxy-azo-p-nitrobenzollösung angefärbt.

Olivin von Scotts Creek, Nord-Carolina war im Gegensatz zu

Serpentin nach einer halben Stunde durchgehend blau gefärbt, nur einige hellgrüne Körnchen, Serpentin, blieben ungefärbt zurück. Ein Olivin aus Basalteinschlüssen von Maulbach war nach zwei Tagen in der Farblösung mit einer dünnen blauen Farbschicht überzogen. Einige Carbonatkörnchen erschienen darin dunkler.

c. Chinalizarin.

Ein ebenso empfindlicher Magnesiumnachweis wie mit der Azofarbstofflösung ist mit dem Hahn'schen Magnesiumreagenz (12) möglich. Chinalizarin (1, 2, 5, 8 Tetraoxy-anthrachinon) bildet wie Dihydroxy-azo-p-nitrobenzol in alkalischer Lösung eine blaue Magnesiumverbindung, die im Unterschied zu der vorigen luftbeständig ist. Ob es sich auch hier um eine Adsorptionsverbindung handelt, ist nicht bekannt. Mit einer alkalisch-alkoholischen Chinalizarinlösung können noch 0,0025 mg Magnesium erfaßt werden. Sobald die Lösung alkalisch genug ist, daß Aluminium als Aluminat in Lösung geht, stört seine Anwesenheit bei dem Magnesiumnachweise nicht. Gleichfarbige Chinalizarinverbindungen wie Magnesium liefern nur noch Lanthan und Beryllium, die sich jedoch durch ihre Beständigkeit gegenüber Oxydationsmitteln von der Magnesiumverbindung unterscheiden.

Zum Anfärben magnesiumhaltiger Mineralien wurde eine Lösung von ca. 0,1 g Chinalizarin in ca. 10 ccm 6n-Natronlauge verwandt. Die An- oder Dünnschliffe — welche mit Kollolith angefertigt waren — wurden in diese Farbtinte gelegt. Leichter lösliche Magnesiumcarbonate wurden sofort davon blau angefärbt; Magnesit nach 5—10 Minuten; Dolomitkristalle waren nach 10 bis 14 Stunden in dieser Reagenzlösung von einer gleichmäßigen Farbschicht überzogen. Die Dünnschliffe wurden aus der Farblösung herausgenommen und solange in Wasser gebadet, bis alle anhaftende Farblösung entfernt war. Ob dies vollständig erreicht war, wurde jedesmal unter dem Mikroskop am feuchten Schliffe nachgeprüft. Noch anhaftende Farblösung erschien violett neben dem Niederschlage. Bei Schliffen porösen Kalkes dauerte das Waschen bei häufigem Wasserwechsel oft 5—6 Stunden.

Mit Chinalizarinlösung wurden die gleichen Kalke und Silikate gefärbt, die schon oben bei dem Azofarbstoff angeführt sind. Dabei wurde ein völlig gleiches Bild wie bei der Anfärbung mit Dihydroxy-azo-p-nitrobenzol erhalten. Von dem schon oben erwähnten Kalk von Mogok wurde ein Dünnschliff 14 Stunden mit

alkalischer Chinalizarinlösung behandelt und drei Tage gewässert, womit die Gewißheit gegeben war, daß keine Farblösung mehr anhaftete. Der größte Teil des Schliffes besteht aus dolomitischem Kalk, zwischen den Calcit- und Dolomitkörner eingelagert sind. An den Grenzstellen, wo reiner Calcit und dolomitischer Kalk zusammentreffen, treten Dolomitkörner auf, wie Zeichnung 2 wiedergibt.

Zeichnung 2.
Kalk von Mogok
angefärbt mit Chinalizarin.

Der Kalk von Mogok zeigte im Handstück kleine wasserhelle Dolomitkristalle, welche aus seiner Oberfläche herausragten, die nach 16-stündiger Behandlung mit alkalischer Chinalizarinlösung mit einer gleichmäßig dünnen Farbhaut überzogen waren. Diese Dolomitkristalle sind nicht auf der Oberfläche des Kalkes aufgewachsen, sondern sind durch den Verwitterungsprozeß herauspräpariert, indem hierbei, der Dolomit durch seine geringe Löslichkeit der Einwirkung der Oberflächenverwitterung mehr Widerstand geleistet hat als der Kalk. Dieser wurde an der Oberfläche schneller aufgelöst als die Dolomitkristalle, die so allmählich durch das Weglösen des Kalkes aus der Oberfläche herausragen.

3. Vergleichender Überblick über die Verfahren.

Wendet man die Unterscheidungsmethoden von Calcit und Dolomit nach Lemberg oder Spangenberg an, so haben sie gemeinsam, daß sie lediglich die größere Löslichkeit des Calcits benutzen, um ihn durch schnelleren chemischen Umsatz mit der angewandten Lösung, vom Dolomit zu unterscheiden. Nach der Behandlung des Schliffes mit den entsprechenden Lösungen erscheint der Calcit angefärbt, der Dolomit bleibt unverändert zurück. Das Gegenteil wird von den neueren Untersuchungsmethoden bei Anwendung spezifischer Magnesiumreagentien erzielt. Da-

bei nimmt die Methode nach Feigl eine Zwischenstellung ein, indem Dolomit erst nach vorangegangenem Ätzen mit der Farblösung reagiert, während bei Anwendung der anderen organischen Farblösungen Dolomit direkt angefärbt wird.

Mit Hilfe der organischen Farbmethoden ist es möglich, noch sehr geringe Mengen Magnesium im Gestein festzustellen. Schon nach der Intensität der Anfärbung und der Zeit, in welcher diese erfolgt, können Schlüsse auf den Magnesiumgehalt des Gesteins gezogen werden. Eine Unterscheidung von Calcit und Dolomit ist bei Anwendung der organischen Farblösungen, direkt und von der zeitlichen Einwirkung unabhängig durchzuführen. Dolomit wird dabei angefärbt, Calcit bleibt in jedem Falle ungefärbt zurück. Dolomit unterscheidet sich von Magnesit durch geringeren Magnesiumgehalt und geringere Löslichkeit. Magnesit wird von den Farblösungen nach kurzer Einwirkung angefärbt, Dolomit erst nach mehreren Stunden und weniger intensiv, oder bei Anwendung von Diphenylcarbazidlösung nur nach vorausgegangenem Ätzen mit Säure. Gegenüber der Methode mit Diphenylcarbazid sind die Anfärbungen mit Dihydroxy-azo-p-nitrobenzol und Chinalizarin insofern vorzuziehen, — besonders bei Dünnschliffen — als sie ein Anätzen mit Säure unnötig machen. Am bequemsten ist es, mit einer alkalisch-alkoholischen Chinalizarinlösung zu arbeiten, da deren Magnesiumverbindung, im Gegensatz zu der des Dihydroxy-azo-p-nitrobenzols, nicht empfindlich gegen den Kohlensäuregehalt der Luft ist.

C. Elektrolytische Leitfähigkeitsmessungen über Dolomit gesättigter Lösungen und von Magnesium-Calciumcarbonatlösungen.

Über die Entstehungsmöglichkeiten des Dolomits sind die verschiedensten Theorien aufgestellt worden, welche zumeist auf experimentell chemischer Basis beruhen. Die Natur muß viele Wege haben, um zum gleichen Resultate zu gelangen, denn auch die experimentellen Versuche haben auf den verschiedensten Wegen zur Bildung von mehr oder weniger gut charakterisiertem Dolomit geführt. All diesen Entstehungsmöglichkeiten liegt nach G. Linck (13) ein gemeinsames Prinzip zu Grunde: „Der Dolomit bildet sich bei Gegenwart von Calciumcarbonat in der Lösung oder bei Gegenwart von labilen Modifikationen des Calciumcarbonates im Bodenkörper als Produkt eines Gleichgewichtes zwi-

schen Magnesiumcarbonat in der Lösung und im Bodenkörper unter gleichzeitiger Aufzehrung des vorhandenen Calciumcarbonates." Jenes Gleichgewicht ist abhängig von Druck und Temperatur sowie von Lösungsgenossen. Von der Linck'schen Schule sind eingehende Studien über diese Gleichgewichtsverhältnisse gemacht worden. So gelang es K. Spangenberg (14) bei Anwendung äquimolarer Mengen Vaterit und Magnesiumbicarbonat bei ca. 15 Atm. Kohlensäure und einer Temperatur von über 90° nach 50-stündiger Versuchsdauer ein Gemenge von Aragonit, Dolomit und Magnesit zu erhalten, dessen Gehalt an Dolomit durch Verlängerung der Versuchsdauer gesteigert wird. K. Spangenberg nimmt als Folgerung seiner Experimente an, daß Dolomit in der Natur als stabilstes Produkt aus Calcium-Magnesiumbicarbonatlösungen bei ca. 15 Atm. Kohlensäure und erhöhter, wahrscheinlich aber auch bei normaler, Temperatur in der Natur entsteht. Diese letzte Annahme bestätigte A. E. Mitchel (15), der bei Zimmertemperatur und 11—20 Atm. Kohlensäure aus Calcit-Nesquehonitlösungen nach 14-tägiger Versuchsdauer Dolomitkristalle erhielt. Von phasentheoretischer Seite aus wurde das Dolomitproblem von O. Bär (16) behandelt. Er kommt zu dem Resultate, daß die primäre Ausscheidung des Dolomits bei einem Minimalbetrag des Kohlensäurepartialdruckes (ca. 1/100 Atm. CO_2) eintritt, dem Schnittpunkte der Löslichkeitskurven des Calcits und Magnesits entsprechend.

Da in der Literatur die einzelnen Angaben über die Löslichkeit des Dolomits weit auseinandergehen, und die spezifische Leitfähigkeit einer über Dolomit gesättigten Lösung bisher nicht gemessen worden ist, erwies es sich als notwendig, letztere zu bestimmen, um sie in Vergleich zu den anschließend gemachten Leitfähigkeitsmessungen von Calcium-Magnesiumcarbonatlösungen stellen zu können.

1. Versuchsanordnung.

Die Bestimmungen der spez. Leitfähigkeiten wurden mit der Wheatstoneschen Brückenanordnung gemacht. Als Stromprüfer diente ein Telephon, das an die Enden des Brückendrahtes angeschlossen war. Die Stromquelle bestand aus einem Induktionsapparat, dessen einer Pol mit dem Schleifkontakt, der andere mit dem Flüssigkeits- und Rheostatenwiderstand verbunden war. Die Widerstandsgefäße — von ca. 4 cm. Durchmesser und 14 cm. Länge — waren aus Quarz. Als Elektroden dienten blanke Pla-

tinbleche von etwa 4,4 qcm. Oberfläche, die paarweise in Quarzröhren befestigt waren, um an diesen in die Leitfähigkeitsgefäße eingetaucht zu werden. Die Kapazitäten der drei benutzten Tauchelektroden waren von der Höhe der darüberstehenden Flüssigkeit nahezu unabhängig; sie ergaben sich durch Messung einer gesättigten Gipslösung zu 0,0659, 0,0821 und 0,0827. Um bei den Bestimmungen der spez. Leitfähigkeiten, die Einwirkung der Atmosphäre auszuschalten, waren die Widerstandsgefäße in einen Exsikkator so eingebaut, daß sowohl im Vakuum als unter Durchleiten beliebiger Gase gemessen werden konnte. Da die spez. Leitfähigkeit einer bei 1/100 Atm. Kohlensäure über Dolomit gesättigten Lösung gemessen werden sollte, mußte ein Gasgemisch hergestellt werden, das einen Kohlensäurepartialdruck von ca. 1/100 Atm. besaß. Dies geschah auf folgende Weise: Ein Gasometer, dessen Volumen ausgemessen war, wurde mit bei 1/100 Atm. Kohlensäure gesättigtem Wasser gefüllt. Darauf wurde Kohlensäure eingeleitet. und zwar so langsam, daß das ausströmende Wasser in einem Meßzylinder aufgefangen werden konnte. Nachdem 1/100 Volumen des Gasometers mit Kohlensäure gefüllt war, was an der ausgeflossenen Menge Wasser kenntlich war, wurde das Gasometer vollständig mit Stickstoff gefüllt. Zur Kontrolle wurde der Kohlensäuregehalt mittels eines Kaliapparates gasvolumetrisch bestimmt; er schwankte zwischen 0,012 und 0,010 Atm.

Das Wasser, welches für die Leitfähigkeitsmessungen verwandt wurde, war zweimal destilliert. Zu der zweiten Destillation wurde ein Silberkühler benutzt, und das destillierte Wasser in Jenaer Gläsern aufgefangen, die mit Natronkalkröhren gegen die Atmosphäre abgeschlossen waren. Auf diese Weise wurde Wasser erhalten, dessen spez. Leitfähigkeit zwischen $H_{18} = 0{,}9 \cdot 10^{-6}$ und $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ lag. Um die Lösungen vor größeren Temperaturschwankungen zu bewahren, wurde der Exsikkator mit den darin befindlichen Lösungen in eine Zinkwanne gestellt, die in einen 150 Liter fassenden Wasserbehälter eingehängt war. Das hierin befindliche Wasser wurde abends und morgens auf ca. 20° erwärmt. So erfuhren die Temperaturen der untersuchten Lösungen keine größeren Schwankungen als $\pm$ (3—4)°.

2. Bestimmung der spez. Leitfähigkeit über Dolomit gesättigter Lösungen bei ca. 1/100 Atm. Kohlensäure.

Um einen ersten Überblick von der Leitfähigkeit über Dolomit gesättigter Lösungen zu gewinnen, wurde in zwei Vorversuchen

ohne Prüfung des Kohlensäurepartialdruckes die Leitfähigkeit von Dolomitlösungen bestimmt, deren Sättigung an der Luft erfolgt war.

Ein Dolomitkristall von Traversella (42,8% $MgCO_3$, 7,0% (Fe,Mn) CO_3, 49,76% $CaCO_3$), wurde im Achatmörser pulverisiert und drei Tage lang durch immer erneutes Aufgießen von Leitfähigkeitswasser gereinigt. Die Dolomitlösung erreichte nach einem Tage Stehen an der Luft eine spez. Leitfähigkeit von $H_{15} = 19{,}6 \cdot 10^{-6}$.

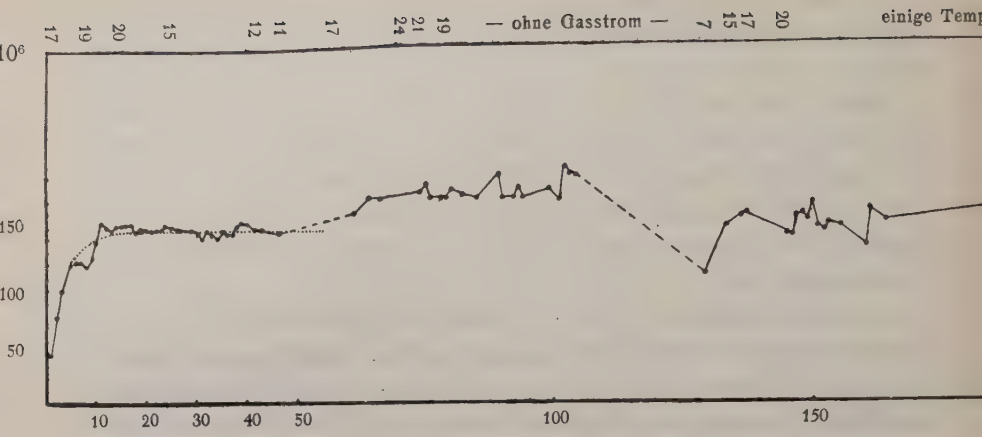
Für alle folgenden Versuche wurde ein Dolomitkristall von Imfeld, Binnental, benutzt, der wasserklar war. Leider konnte wegen zu geringer Materialmenge keine quantitative Analyse gemacht werden. Es konnte nur festgestellt werden, daß der Dolomit Spuren Mangan (PbO_2-Probe) und Eisen — und zwar mehr Mangan als Eisen — enthält. Es seien hier Analysen desselben Fundortes aus dem Handbuch von Hintze (17) angeführt:

	1	2	3	4
CaO	29,80	29,90	30,53	31,45
MgO	22,24	22,21	20,36	20,22
FeO	0,05	0,08	1,14	0,25
CO_2	47,71	47,77	46,87	46,92
Unlösl. SiO_2			1,31	1,55
	99,80	99,96	100,21	100,39

Auch von diesem Material wurde die spez. Leitfähigkeit einer an der Luft gesättigten Lösung festgestellt. Sie betrug $\varkappa_{20} = 22{,}3 \cdot 10^{-6}$.

Da die Leitfähigkeitsmessungen von Calcium-Magnesiumcarbonatlösungen bei ca. 1/100 Atm. Kohlensäure vorgenommen wurden, wurde auch die Leitfähigkeit der über Dolomit gesättigten Lösungen bei diesem Partialdruck bestimmt. Dazu wurde, um die Lösung einem ständigen Kohlensäuredruck von 1/100 Atm. auszusetzen, das oben beschriebene Stickstoff-Kohlensäuregemisch durch die Lösung gedrückt, und zwar wurde ein ganz dünnes Quarzröhrchen neben der Tauchelektrode bis auf den Grund des Widerstandsgefäßes geführt, sodaß die durchperlenden Gasblasen — 20—25 ccm pro Minute — den Bodenkörper dauernd aufwirbelten.

Nach Johnston (18) ist der Absorptionskoeffizient von Kohlensäure in carbonathaltigen Lösungen derselbe wie in Chlo-



Figur I.
Leitfähigkeit über Dolomit gesättigter Lösung
bei etwa 1/100 Atm. Kohlensäure.

Tabelle I (zu Figur I).

$\varkappa \cdot 10^6$	Tage	Temp. °C.	$\varkappa \cdot 10^6$	Tage	Temp. °C.
47,9	1	17	147,5	21	18
79,0	2	17	147,9	22	17
100	3	18	149	23	16
116	4	19	150	24	16
120	5	19	160	25	17
124	6	17	149	26	16
123,6	7	18	147	29	16
119	8	18	146,3	30	16
126	9	19	141	31	15
140	10	20	145,9	32	15
154	11	22	144	33	15
150	12	22	142	34	15
148	13	22	146,2	35	14
151	14	20	142,9	36	14
151	15	20	143,1	37	14
152	16	20	150	38	15
152	17	20	152	39	15
147	18	19	152	40	14
148	19	18	148	41	14
148	20	18	146	42	12

Fortsetzung von Tabelle I.

$\varkappa \cdot 10^6$	Tage	Temp. °C.
143	46	11
.	.	.
.	.	.
160	61	17
171	64	17
171	66	18
177,8	74	20
182,8	75	21
172,6	76	18
172	78	19
173	79	18
178	80	20
174	82	21
171	85	19
190	89	—
171	90	18
171	92	18
179	93	18
172	94	16
178,8	99	16
170	101	14
196	102	17
192	103	19
190	104	19
.	.	.
.	.	.
Vom 104.—129. Tage war der Gasstrom unterbrochen und die Temperatur nicht konstant.		
.	.	.
113	129	7
147	133	15
157	136	17
158	137	17
143	145	17
140	146	16
157	147	15
159	148	15
153	149	19
166	150	20
148	151	15
144	152	14
151	153	15
149	155	14
131	160	10
162	161	20
152	164	15
163,8	190	19

ridlösungen, also nicht beeinflußt von den schon vorhandenen CO''_3-Ionen der Lösung. Weil die über Dolomit gesättigte Lösung eine verhältnismäßig ionenarme Lösung ist, wurde der Absorptionskoeffizient von Kohlensäure für reines Wasser bei der Berechnung der Leitfähigkeitszunahme durch den Kohlensäuregehalt benutzt. Unter Berücksichtigung der von A. Thiel (19) angegebenen Hydratations- und Dissoziationskonstanten der Kohlensäure berechnet sich der Leitfähigkeitswert des bei 1/100 Atm. Kohlensäure gesättigten Wassers $\varkappa_{18} = 16{,}6 \cdot 10^{-6}$. Bei Sättigung von Leitfähigkeitswasser mit dem oben beschriebenen Stickstoff-Kohlensäuregemisch ergab sich experimentell die Leitfähigkeit $\varkappa_{17} = 16{,}4 \cdot 10^{-6}$. Diese Leitfähigkeit des Wassers wurde von den Leitfähigkeitswerten des Dolomits abgezogen. Die Änderung der Leitfähigkeit einer Lösung über Dolomit führte nach etwa 10 Tagen zu der Sättigung, wie Figur I zeigt. Die gesättigte Lösung wurde weiterhin beobachtet: bei 16° erreichte sie einen konstanten Endwert von $\varkappa_{16} = 150 \cdot 10^{-6}$. Bei 18—19° schwankte der Wert der spez. Leitfähigkeit um $\varkappa_{18} = 170 \cdot 10^{-6}$. Die kleineren Abweichungen in der Kurve sind durch Schwankungen der Kohlensäurekonzentration und der Temperatur bedingt, während der Sprung von

$\varkappa = 143 \cdot 10^{-6}$ zu $\varkappa = 160 \cdot 10^{-6}$ nach ca. 50 Tagen durch die Temperaturerhöhung von 11° auf 17° hervorgerufen ist. Nach 100 Tagen wurde der Gasstrom unterbrochen, zu gleicher Zeit sank die Temperatur bis zu 7°. In 25 Tagen sank die spez. Leitfähigkeit unter diesen Bedingungen bis auf $113 \cdot 10^{-6}$. Erneute Temperaturerhöhung auf 15° und Durchleiten des Stickstoff-Kohlensäuregemisches gaben wieder den Anfangszustand der gesättigten Lösung, der bei 16° um $\varkappa = 150 \cdot 10^{-6}$ schwankte. Die punktierte Kurve in Figur I zeigt, wie der Verlauf der Sättigungskurve bei 1/100 Atm. Kohlensäure und 16° zu denken ist, wenn Schwankungen der Temperatur und der Kohlensäurekonzentration ausgeschlossen sind.

Ein Parallelversuch zu dem oben mitgeteilten erreichte bei 19° einen Endwert der Leitfähigkeit von $\varkappa_{19} = 175 \cdot 10^{-6}$. Von dieser gesättigten Lösung wurden 10 ccm zur quantitativen Bestimmung des Calcium-Magnesiumgehaltes verwandt. Die Lösung wurde mit Ammoniumacetat und konz. Ammoniak versetzt, in der Siedehitze mit Oxychinolin gefällt und sofort filtriert. Der Niederschlag wurde in Salzsäure gelöst, in der Kälte mit Kaliumbromid-bromat (1/10 n)-Lösung titriert, Jodkalium hinzugefügt, und der Überschuß von freiem Jod mit 1/10 n Thiosulfat zurücktitriert. Die Analyse ergab: $1{,}79 \cdot 10^{-3}$ Mol $CaCO_3$ pro Liter und $1{,}19 \cdot 10^{-3}$ Mol $MgCO_3$ pro Liter. Leider war es nicht möglich, den Bodenkörper als Vergleichswert zu analysieren, da er zu weiteren Versuchen gebraucht wurde. Nach H. Leitmeier (20) sind in einer bei Zimmertemperatur und gewöhnlicher Atmosphäre gesättigten Lösung $5{,}9 \cdot 10^{-4}$ Mol Dolomit im Liter gelöst.

Berechnet man aus dem gefundenen Werte der Leitfähigkeit die Konzentration der Dolomitlösung, so ergibt sich ein um die Hälfte geringerer Wert als der Analyse entspricht. Es ist $\eta = \frac{175 \cdot 10^{-6}}{49 + 43 + 120} = 0{,}4 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter, wenn man Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat nebeneinander in der Lösung bestehend annimmt. Unter der Annahme, daß das Magnesium komplex im Anion gebunden ist, und dieses die Wanderungsgeschwindigkeit des CO''_3-Ions besitzt, ergibt sich eine Konzentration $\eta = \frac{175 \cdot 10^{-6}}{43 + 60} = 0{,}8 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter. Beide Überschlagswerte stimmen mit den durch die Analyse gefundenen schlecht überein. Zu erklären wäre diese Differenz, wenn man annimmt, daß die Lö-

sung über Dolomit nur zu einem geringen Teil in Ionen gespalten ist. Auffällig ist, daß Calcium und Magnesium nicht zu gleichen Molteilen in Lösung gegangen sind, sondern daß die Calciumkonzentration größer ist. Dieser Befund stimmt mit in Doelter's Handbuch, der Mineralchemie angegebenen Analysen überein, denen zufolge eine über Dolomit nach 21 Tagen gesättigte Lösung 57,8% $CaCO_3$ und 42,1% $MgCO_3$ enthält. Scheinbar nimmt dieses Verhältnis zu Gunsten des Calciumcarbonates zu, wenn die Kohlensäurekonzentration der Lösung sinkt, sodaß in einer Lösung unter praktisch kohlensäurefreier Atmosphäre Magnesium nur noch in Spuren in Lösung geht, wie dieses auch nach dem gefundenen Leitfähigkeitswerte bei praktisch kohlensäurefreier Atmosphäre (p. 15) zu vermuten ist.

Einige Kubikzentimeter der über Dolomit gesättigten Lösung wurden eingedampft; unter dem Mikroskop ließen sich darauf Nesquehonit-Nadeln erkennen, daneben Calcit-Rhomboederchen, die kaum mit 150-facher Vergrößerung zu erfassen waren. Vom Bodenkörper der über Dolomit gesättigten Lösung wurden einige Kristallstückchen etwa 5 Minuten mit alkalischer Chinalizarinlösung behandelt. Der Dolomit selbst blieb farblos, aber ein amorpher Niederschlag, der zumeist an den Kristallen haftete, färbte sich blau an, enthielt also Magnesium. Unter dem Mikroskop war zu erkennen, daß dieser strukturlose Niederschlag optisch anisotrop war. Mitchel (15) beschreibt einen ähnlichen strukturlosen Niederschlag, den er bei seinen Darstellungsversuchen von Dolomit erhielt. Wenn er $MgCl_2$—, $CaCl_2$— und Na_2CO_3-Lösungen in Wasser tropfen ließ, und darauf die Lösung eindampfte, so erhielt er einen amorphen Bodenkörper, der optisch anisotrop und sehr wahrscheinlich als Hydrodolomit der Zusammensetzung $MgCO_3 \cdot CaCO_3 \cdot H_2O$ anzusprechen ist. Der gleiche Bodenkörper könnte bei obigem Versuche auch entstanden sein. Bei der erhöhten Temperatur von 20—23°, welche die Lösung einige Zeit erreichte, ging mehr Bodenkörper in Lösung als der Endtemperatur von 15° entsprach. Bei Abkühlung der Lösung schied sich dann das Magnesium- und Calciumcarbonat als Hydrodolomit bei 1/100 Atm. Kohlensäure auf der Oberfläche der Dolomitkristalle aus. Nesquehonit-Nadeln waren nicht zu beobachten. Es hatte sich demnach ein anderer Bodenkörper gebildet, als beim schnellen Eindampfen einer über Dolomit gesättigten Lösung, bei der sich Nesquehonit neben Calcit ausgeschieden hatte. Dieser

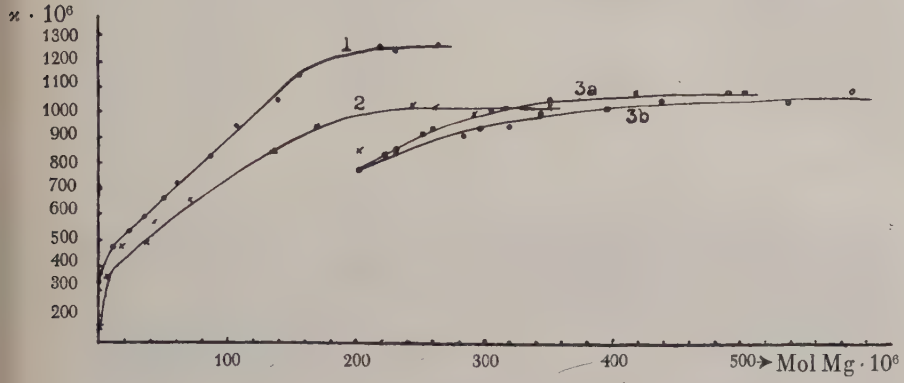
Unterschied kann dadurch hervorgerufen sein, daß beim Eindampfen der gesättigten Lösung die Kohlensäurekonzentration abnahm und ein getrenntes Ausscheiden von Calcium- und Magnesiumcarbonat bedingte, während sie bei dem obigen Versuche konstant gehalten war, und nur die Temperaturänderungen ein Lösen und Ausscheiden des Bodenkörpers bewirkten.

3. Elektrolytische Leitfähigkeitsmessungen über Calcit und Dolomit gesättigter Lösungen bei wachsendem Zusatz von Nesquehonitlösung.

Es wurde zuerst beobachtet, wie ein allmählicher Zusatz von Nesquehonitlösung die elektrische Leitfähigkeit einer Calcitlösung beeinflußte. Dazu wurden beide Lösungen, die sich getrennt in Quarzkolben befanden mit dem gleichen Stickstoff-Kohlensäure-Gemisch gesättigt, das als langsamer Gasstrom durch eintauchende Quarzröhrchen die Lösung durchperlte. Einige Kubikzentimeter der gesättigten Calciumcarbonatlösung wurden mit etwas Bodenkörper in ein Quarz-Leitfähigkeitsgefäß pipettiert, und nach und nach Nesquehonitlösung hinzugefügt. Die Messung der Leitfähigkeit magnesiumhaltiger Lösungen wurde dadurch erschwert, daß sich die Elektroden nach einiger Zeit mit einem dünnen Niederschlag überzogen, der die Kapazität des Gefäßes veränderte. Bedingt war dies durch die große Empfindlichkeit gesättigter Magnesiumcarbonatlösungen gegenüber Änderungen der Temperatur und der Kohlensäurekonzentration. Um solche Störungen zu verhindern, wurden die Elektroden erst im Augenblick der Messung in die Lösung getaucht, nach der Messung wieder entfernt, gereinigt und getrocknet. Bei dem Herausnehmen bleibt immer etwas Lösung an den Elektroden haften. Die Genauigkeit der Messung leidet natürlich hierunter, ist aber doch höher, als wenn die Elektroden dauernd in der Lösung blieben.

Die jeweiligen Leitfähigkeiten der Lösungen wurden täglich mehrere Male gemessen. Nach dem Hinzufügen von Nesquehonitlösung schwankte der Wert derselben erheblich. Erst nach 2—3 Tagen stellte sich in der Lösung ein Gleichgewicht her, was an einem praktisch konstant bleibendem Werte der Leitfähigkeit zu erkennen war. Sobald in der Lösung Gleichgewicht herrschte, wurden in Abständen von etwa einer Stunde 3—4 Leitfähigkeitsmessungen vorgenommen. Von diesen Messungen ist der Mittelwert berechnet und in die Kurven 1—3 der Figur II eingetragen wor-

den. Erst nachdem das Gleichgewicht erreicht und die Messungen vorgenommen waren, wurde erneut bei 1/100 Atm. Kohlensäure gesättigte Nesquehonitlösung zu dem Lösungsgemisch hinzugefügt, deren Konzentration gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt wurde. Bei den Versuchen schwankte die Temperatur zwischen 18 und 21°.



Figur II.

Leitfähigkeitsmessungen von über Calcit (Kurve 1 u. 3) oder Dolomit (Kurve 2) bei 1/100 Atm. CO_2 gesättigter Lösungen mit wachsendem Zusatz von Nesquehonitlösung.

Einige Kubikzentimeter bei 1/100 Atm. Kohlensäure gesättigter Calcitlösung zusammen mit noch festem Bodenkörper dienten als Ausgangslösung für den Versuch der Kurve 1 (Tabelle 2). Die Versuche der Kurven 3a (Tabelle 4) und 3b (Tabelle 5) gingen von einer bei 1/100 Atm. Kohlensäure gesättigten Calcitlösung aus, der bereits einige Kubikzentimeter Nesquehonitlösung hinzugefügt worden waren. Dieses Lösungsgemisch mit Calcit als ur-

Tabelle 2.
(Kurve 1, Fig. II.)

Mg Mol · 10^6	$\varkappa \cdot 10^6$
14	470
25	537
35	594
50	666
61	723
86	831
106	951
138	1059
157	1145
218	1560
229	1258
264	1271

Tabelle 3.
(Kurve 2, Fig. II.)

Mg Mol · 10^6	$\varkappa \cdot 10^6$
7	365
19	473
27	481
43	567
73	660
105	582
137	848
169	921
201	857
230	843
246	1029
262	1024
294	992
358	1025

Tabelle 4.
(Kurve 3a, Figur II)

Mol Mg · 10^6	$\varkappa \cdot 10^6$
200	780
223	843
252	920
260	940
305	1010
317	1014
350	1061
419	1098
504	1099

Tabelle 5.
(Kurve 3b, Figur II)

Mol Mg · 10^6	$\varkappa \cdot 10^6$
200	780
233	864
283	901
297	944
320	944
344	998
396	1029
439	1059
489	1086
539	1055
589	1100

sprünglich festem Bodenkörper stand 10 Tage in einem Quarzkolben unter 1/100 Atm. Kohlensäure. Zusammen mit dem Bodenkörper wurde es als Ausgangsmaterial für die Versuche der Kurven 3a und 3b verwendet.

Bei dem Versuch der Kurve 2 (Tabelle 3) wurden zu einer bei 1/100 Atm. Kohlensäure über Dolomit gesättigten Lösung allmählich Nesquehonitlösung hinzugefügt. Hierbei war nicht nach jedem Zusatz von Nesquehonitlösung ein exakter Endwert der entsprechenden Leitfähigkeit zu beobachten. Die Werte der einzelnen Messungen gingen sehr weit auseinander, erst nach 5—6 Tagen zeigte die Lösung manchmal einen konstanten Leitfähigkeitswert. Aus Kurve 2 geht aber klar hervor, daß auch bei Dolomit als Bodenkörper die elektrolytische Leitfähigkeit den Wert der hinzugefügten Nesquehonitlösung nahezu erreicht.

Alle Kurven zeigen den gleichen Charakter. Die spez. Leitfähigkeit nimmt beim Magnesiumzusatz zuerst steil zu, um sich schließlich asymptotisch der spez. Leitfähigkeit der angewandten Nesquehonitlösung zu nähern. Dabei wird diese nicht erreicht, denn die beiden Lösungskomponenten beeinflussen einander löslichkeitsvermindernd. Die vorliegenden Versuche geben beim Erreichen des Gleichgewichtes zwischen Calcit-Nesquehonitlösungen einen höheren Magnesiumgehalt an, als der wirklichen Magnesiumkonzentration entspricht. Die jeweils in der Calcitlösung befindliche Menge Magnesium wurde aus den zu dieser Lösung gefügten, abpipettierten Kubikzentimetern Nesquehonitlösung berechnet. Bei dem Abpipettieren der bei 1/100 Atm. Kohlensäure gesättigten Nesquehonitlösung trat aber ein Konzentrationsverlust ein, da der geringe Kohlensäuregehalt der Luft ihre Löslichkeit herabsetzte. Wir erhalten mit obigen Versuchen also nur

Werte, die uns den Verlauf der Reaktion, nicht aber quantitativ exakte Resultate, liefern. Dazu müßte im geschlossenen Leitfähigkeitsgefäß mit gleich angeschlossener, meß- und regulierbarer Magnesiumcarbonatzufuhr gearbeitet werden.

Die Bodenkörper der Lösungen bestanden nach Beendigung der Leitfähigkeitsversuche aus den Calcit- resp. Dolomitkristallen der Ausgangslösungen, auf deren Oberfläche sich ein amorpher, schwach magnesiumhaltiger Niederschlag abgesetzt hatte. Daneben waren kleine Nesquehonit-Nadeln zu beobachten. Die Untersuchung der Bodenkörper wurde durch Anfärben mit alkalischer Chinalizarin-Lösung ausgeführt. Die Bodenkörper des Leitfähigkeitsversuches Kurve 1 und 3a wurden analysiert. Um diese nach Möglichkeit von der anhaftenden Lösung zu befreien, ohne sie durch Spülen mit Wasser aufzulösen, wurden sie auf Filtrierpapier, das die anhaftende Lösung aufnahm, gelegt und an der Luft getrocknet. Calcium und Magnesium wurden analog der Seite 18 bereits beschriebenen Methode bestimmt. Der gesamte Magnesiumgehalt wurde auf Nesquehonit umgerechnet. Die Analysen ergaben:

Versuch 1:	98,7%	$CaCO_3$	1,07%	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$
Versuch 3a:	98,9%	$CaCO_3$	0,99%	$MgCO_3 \cdot 3H_2O$

Zwei Leitfähigkeitsversuche wurden unterbrochen, als zu 10 ccm gesättigter Calcitlösung ca. $120 \cdot 10^{-6}$ Mol Magnesium hinzugesetzt waren, also innerhalb des Gebietes der linearen Zunahme der spez. Leitfähigkeit bei wachsendem Magnesiumzusatze. Die Bodenkörper dieser Lösungen bestanden aus den Calcitkristallen der Ausgangslösungen, an deren Oberfläche sich ein amorpher, magnesiumhaltiger Niederschlag abgesetzt hatte. Analytisch war das Magnesium nicht zu bestimmen, da es in zu geringer Menge vorlag. Nur qualitativ ließ es sich mit alkalischer Chinalizarin-Lösung nachweisen.

Bei gesättigten Calcitlösungen, denen etwa die zwanzigfache Molmenge Nesquehonitlösung zugefügt war, hatte sich Nesquehonit als Bodenkörper ausgeschieden.

Anders werden die Gleichgewichtsverhältnisse in einer Lösung sein, in der an Stelle von Nesquehonit Magnesit Bodenkörper neben Calcit ist. Die Literaturangaben über die Löslichkeit des Magnesits sind sehr spärlich und liegen weit auseinander. Nach dem Chemiker-Kalender sind ohne Angabe der Temperatur und Koh-

lensäurekonzentration 0,0013 Mol $MgCO_3$ im Liter gelöst. O. Bär gibt in seiner Dissertation (16) einen Gehalt von 0,00177 Mol $MgCO_3$ pro Liter bei 17° und kohlensäuregesättigtem Wasser an. Nach Wells (21) sind 0,00075 Mol $MgCO_3$ im Liter bei 18° und gewöhnlicher Luftatmosphäre gelöst; der Kohlensäuregehalt dieser gesättigten Lösung beträgt 0.065 g CO_2, die als Bicarbonat (0,0015 Mol HCO'_3) enthalten ist. Nimmt man völlige Dissoziation des gelösten Stoffes an, so berechnet sich die Leitfähigkeit dieser gesättigten Lösung zu: $\varkappa = 0{,}00148 \cdot 10^{-3}(42+60) = 151 \cdot 10^{-6}$. Dabei ist die Wanderungsgeschwindigkeit des HCO'_3-Ions gleich der des $\frac{1}{2}CO''_3$-Ions angenommen.

Berechnet man auf gleiche Weise die spez. Leitfähigkeit mit dem im Chemiker-Kalender angegebenen Wert (0,0013 Mol $MgCO_3$ im Liter), so ergibt sich für dieselbe $\varkappa = 205 \cdot 10^{-6}$. Mit diesem Werte stimmt eine selbstbeobachtete spez. Leitfähigkeit überein, die an Material, das nach Angaben von Sénarmont (22) hergestellt worden war, gemacht wurde. Bei 150° und einem durch diese erhöhte Temperatur bedingten Kohlensäuredruck wurde Magnesit aus einer gesättigten Magnesiumbicarbonatlösung auskristallisiert. Bei den Darstellungsversuchen gelang es nur, amorphes Magnesiumcarbonat zu erhalten, das aber immer ein bis zwei Prozent Wasser enthielt. Bei einem Bodenkörper konnten unter dem Mikroskop vereinzelte kleine Rhomboeder zwischen dem amorphen Teile beobachtet werden, die jedoch nicht stabil waren, sondern sich in ein bis zwei Tagen in die amorphe Form umgewandelt hatten. Das amorphe Magnesiumcarbonat selbst nahm im Verlaufe von einigen Tagen bis zu 5% Wasser auf. Von dem 2% Wasser enthaltenden Magnesiumcarbonat wurde in einem Quarzgefäße mit blanken Platinelektroden eine im Exsikkator bei praktisch kohlensäurefreier Atmosphäre hergestellte Lösung gesättigt und die Abnahme ihres elektrischen Widerstandes beobachtet. Nach 20 Tagen hatte die Lösung bei 22° den Wert der spez. Leitfähigkeit $\varkappa = 216 \cdot 10^{-6}$ erreicht, den sie weitere 7 Tage beibehielt. Nach 27 Tagen wurde der Versuch abgebrochen.

Wenn man nach den Angaben im Chemiker-Kalender die Löslichkeit des Magnesits zu 0,0013 Mol/Liter annimmt, so berechnet sich bei Annahme völliger Dissoziation des Magnesits das Ionen-Verhältnis Mg/Ca zu 169. Dieses Verhältnis der Ionenkonzentration von Magnesium und Calcium in einer Carbonatlösung, in der Magnesit stabiler Bodenkörper ist, ist wesentlich kleiner als das

nach Johnston (18) analog für Nesquehonit neben Calcit als Bodenkörper berechnete Verhältnis Mg/Ca = 14000. Wie die Leitfähigkeitsversuche an Calciumcarbonat-Nesquehonitlösungen gezeigt haben, tritt ein Gleichgewicht zwischen Calcium- und Magnesium-Ionen in der Lösung schon bei wesentlich geringerer Magnesiumkonzentration als berechnet ein. Schließt man aus diesen Ergebnissen auf analoge Verhältnisse bei Calcium-Magnesiumcarbonatlösungen, bei denen Magnesit stabiler Bodenkörper ist, so erscheint es nicht unmöglich, daß dort schon vielleicht bei äquimolaren Mengen von Calcium- und Magnesiumcarbonat in der Lösung eine Ausscheidung beider Komponenten als Dolomit vorsichgehen kann.

D. Versuche zur Darstellung von Dolomit unter hohem Kohlensäuredruck bei Zimmertemperatur.

Einen weiteren Beitrag zum Dolomitproblem bildeten Versuche mit Calcit, Nesquehonit und ihren Lösungen unter hohen Kohlensäuredrucken. Und zwar sollte hier versucht werden, ob und in welcher Weise eine etwaige Dolomitausscheidung bei hohem Kohlensäuredrucke und normaler Temperatur stattfindet.

Über die Darstellung des Dolomits besteht eine ausgedehnte Literatur, welche in umfassender Weise in dem Handbuch der Mineralogie von C. Hintze (23) dargestellt ist. Hier ist eine, mir zu Beginn der vorliegenden Untersuchungen unbekannte, Arbeit von A. E. Mitchel (15) erwähnt. Mitchel erhielt, wie schon oben erwähnt, bei Anwendung äquimolarer Mischungen von Calcit und Nesquehonit in Wasser von 25° und 11 Atm. Kohlensäure nach 14-tägiger Versuchsdauer nachweisbaren Dolomit; bei 16—20 Atm. Kohlensäure reichte die bei gleicher Versuchsdauer erzielte Dolomitmenge zur Analyse aus, welche die Zusammensetzung des Normaldolomits ergab. Infolge des Umbaues des Mineralogischen Institutes mußte während der Anfertigung der vorliegenden Untersuchungen eine Wiederholung der Mitchelschen Versuche und eine engere Bestimmung des Stabilitätsbereiches von Dolomit bei den hier angegebenen Versuchsbedingungen unterbleiben.

1. Versuchsanordnung.

Als drucksicheres Gefäß diente eine Druckbombe nach E. H. Boeke, welche — nach Angaben von Herrn Professor Eitel verbessert — von den Vereinigten Stahlwerken in Dortmund hergestellt und dem Mineralogischen Institute geschenkt worden ist. An dieser Stelle sei Gelegenheit genommen, Herrn Professor Eitel und den Vereinigten Stahlwerken besten Dank auszusprechen. — In Jenaer Gläsern wurden die Lösungen in die Bombe gestellt. Um sie vor Verunreinigungen und Herausspritzen des Inhaltes zu schützen, wurden Glaskappen darüber gesteckt. Die Bombe war durch Kupferrohre über ein Manometer mit einer Kohlensäurebombe verbunden, deren Druck durch Erwärmen in einem elektrisch geheizten Wasserbade gesteigert werden konnte. Bei einer Temperatur des Wassers von 40° wurde ein Kohlensäuredruck von 96,5 Atm. erreicht. Bei den Versuchen geschah das Anheizen des Wasserbades ganz allmählich, sodaß innerhalb von drei Stunden ein Kohlensäuredruck von 96 Atm. erreicht wurde. Um zu vermeiden, daß während des Versuches zu große Mengen Kohlensäure in die Druckbombe überdestillierten, war diese in einen Zinkbehälter gestellt, der ein Abflußrohr besaß. In diesen Behälter wurde immer erneut warmes Wasser eingegossen, sodaß das Innere der Bombe während des Versuches auf ca. 25° gehalten wurde. Eine Wärmeabgabe an der Oberfläche wurde durch übergehängte Tücher nach Möglichkeit verhindert. Der Kohlensäuredruck von 96 Atm. wurde eine Stunde lang konstant erhalten und dann allmählich — damit ein Überschäumen der Lösungen verhindert wurde — durch Lockern einiger Verschlußschrauben der Druckbombe im Verlauf von drei Stunden abgeblasen. Hatte das Innere der Bombe nach dem Versuch wieder normalen Atmosphärendruck angenommen, so wurden die Lösungen schnell herausgenommen, von den Bodenkörpern abfiltriert, und der Bodenkörper auf der Nutsche mit möglichst wenig Wasser nachgewaschen. Die Bodenkörper wurden darauf unter dem Mikroskop betrachtet. Von den Lösungen wurde sofort ein Teil zur Analyse abpipettiert, der andere Teil in Jenaer Gläsern unter Korkverschluß aufbewahrt. Das Calcium wurde als Calciumoxalat gefällt und gewogen, danach geglüht und nochmals als Oxyd bestimmt. Magnesium wurde als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als Ammoniumpyrophosphat bestimmt. Drei Versuchsreihen wurden in gleicher Weise ausgeführt, von der die eine nur qualitativ aus-

gewertet wurde. Es seien hier die Versuchsergebnisse in zusammengefaßter Form wiedergegeben.

2. Versuchsergebnisse.

Die vorliegenden Versuche gingen von Calcit, Nesquehonit und Magnesit und von Gemischen dieser Carbonate als Bodenkörper aus. Es sollte bei den oben angeführten Versuchsbedingungen untersucht werden, ob und in welcher Weise sich die Bodenkörper veränderten, wie groß ihre Löslichkeit und die gegenseitige Beeinflussung ihrer Löslichkeiten ist und wie sich die für gewöhnliche Atmosphäre übersättigten Lösungen verhielten, wenn sie ganz allmählich ihren Kohlensäuregehalt abgaben.

Zur Untersuchung der Löslichkeit des Calciumcarbonats wurden grob- und feinkörniges Material verwendet. Die Analyse der Lösung eines wasserhellen Calcits, dessen Spaltungsstückchen eine Länge von ½—1 mm hatten, ergab nach der Druckbehandlung einen etwas geringeren Calciumgehalt als der Parallelversuch, bei dem ganz fein kristallines Calciumcarbonat (Kahlbaum, Analysenpräparat) verwandt wurde. Die Bodenkörper beider Versuche zeigten keinerlei Veränderung durch die Druckbehandlung. Die abfiltrierte Lösung enthielt bei

Versuch 1 (grobkörnig): 1,47 g $CaCO_3$ = 0,0175 Mol/Liter
Versuch 2 (Kahlbaumpräp.): 1,57 g $CaCO_3$ = 0,0157 Mol/Liter.

Beim Herausnehmen aus dem Ofen war die überstehende Flüssigkeit völlig klar; erst beim Abfiltrieren trat eine lebhafte Kohlensäureentwicklung ein. Blieb die Lösung so stehen, wie sie aus dem Druckofen herausgenommen wurde, so war eine stetig geringer werdende Kohlensäureentwicklung an der Oberfläche des Bodenkörpers zu beobachten, die erst nach drei Tagen völlig aufhörte. Es hatte sich wohl, wie es auch Hähnel (24) annimmt, festes Calciumbicarbonat als Bodenkörper gebildet, das nun allmählich seine Kohlensäure abgab und sich in Calcit umwandelte.

Bei Nesquehonit als Bodenkörper wurde das gleiche nach den Angaben von v. Knorre (25) hergestellte Material verwandt wie oben bei den Leitfähigkeitsversuchen. Nesquehonit blieb bei den Druckversuchen als Bodenkörper unverändert, es konnten keine Magnesitrhomboeder beobachtet werden. Während des Abfiltrierens der Lösung vom Bodenkörper schieden sich aus dieser feine Nesquehonit-Nadeln ab, sodaß die Analyse einen wesentlich ge-

ringeren Magnesiumgehalt ergab, als dem Kohlensäuredruck von 96 Atm. entsprach:

Versuch 3a: 5,78 g $MgCO_3$ = 0,0685 Mol/Liter
Versuch 3b: 5,808 g $MgCO_3$ = 0,0688 Mol/Liter.

Nach zwei Monate langem Stehen hatten sich im Filtrat Rhomboeder von 1—2 mm Kantenlänge ausgeschieden, die aber an der Luft nicht stabil waren. Die Oberfläche dieser Rhomboeder bedeckte sich ganz mit kleinen Nesquehonit-Nadeln, die sich sofort wiederbildeten, wenn man sie entfernte. Die Hauptmenge des Niederschlages bestand aus Nesquehonit-Nadeln; daneben war sehr wenig amorpher Niederschlag zu beobachten. Nach der Einbettungsmethode konnten die beiden Brechungsindizes von Nesquehonit $n_1 = 1{,}498$ und $n_2 = 1{,}527$ bestimmt werden.

Bei Versuch 4 war Calcit fester Bodenkörper, zu dem 50 ccm bei einer Atmosphäre Kohlensäure gesättigter Nesquehonitlösung hinzugefügt wurden. Nach der Druckbehandlung waren neben dem Ausgangsbodenkörper einige $CaCO_3$-Oolithe zu beobachten; daneben ein geringer amorpher magnesiumhaltiger Niederschlag.

Der Nesquehonit als Bodenkörper bei Versuch 5, zu dem 50 ccm bei einer Atmosphäre Kohlensäure gesättigte Calcitlösung gefügt war, blieb durch die Druckbehandlung gänzlich unverändert.

Bei den folgenden Versuchen (6—14) wurde von einem Gemisch von Calcit und Nesquehonit ausgegangen. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche sind in Tabelle 8 wiedergegeben. Im wesentlichen sind die Bodenkörper durch die Druckbehandlung nicht verändert worden. Es ist anzunehmen, daß sich die amorphen magnesiumhaltigen Niederschläge, wie auch die beobachteten Sphärolithe während Zurückgang des Kohlensäuredruckes gebildet haben. Aus den von den Bodenkörpern abfiltrierten Lösungen schieden sich im Verlauf von zwei Monaten neben Calcit und Nesquehonit amorphe magnesiumhaltige Niederschläge und magnesiumhaltige Sphärolithe aus. Bei Versuch 13 liegt die Vermutung nahe, daß sich Dolomit aus der Lösung ausgeschieden hat. In der filtrierten Lösung hatten sich im Verlaufe von zwei Monaten Nesquehonit-Nadeln, Calcit, magnesiumhaltige Sphärolithe und sehr kleine Rhomboeder ausgeschieden. Diese kleinen Rhomboeder färbten sich erst nach 8-stündiger Behandlung mit alkalischer Chinalizarin-Lösung schwach blau an. Nach der Einbettungsme-

thode konnte der Brechungsindex der Rhomboeder zu 1,66 und 1,68 bestimmt werden. Das Material lag in zu geringer Menge vor, um analysiert zu werden. Durch den Umbau des Mineralogischen Institutes war es unmöglich, eine Überprüfung des Ergebnisses durch Wiederholung des Versuches zu machen.

Bei Versuch 15 wurde an Stelle von Nesquehonit Magnesit (Kahlbaum-Präparat) als Bodenkörper verwandt. Bemerkenswert war bei diesem Versuche, daß die Lösung nach der Druckbehandlung ganz trübe durch das Filter lief. Diese Trübung wurde durch amorphes Magnesiumcarbonat hervorgerufen, das sich während des Filtrierens aus der Lösung ausschied. Aus dem Filtrat hatten sich nach zwei Monaten Nesquehonit-Nadeln und amorpher Niederschlag ausgeschieden.

Die Analysenergebnisse der Versuche sind der besseren Übersicht halber als Tabelle zusammengestellt.

Zusammenfassend kann von den vorliegenden Druckversuchen gesagt werden, daß in allen Fällen die Bodenkörper des Ausgangsmaterials, Calcit, Nesquehonit und Magnesit, unbeeinflußt durch den hohen Kohlensäuredruck geblieben waren. Aus den Lösungen hatten sich bei Rückgang des Kohlensäuredruckes amorphe meist magnesiumhaltige Niederschläge und in einzelnen Fällen dolomitische Sphärolithe oder solche des Linck'schen Salzes abgeschieden. Bei Versuch 13 liegt die Vermutung nahe, daß Dolomit entstanden war. Schon während des Abfiltrierens der Lösungen von den Bodenkörpern schieden sich Carbonate des Calciums und Magnesiums aus diesen aus, sodaß die Analysen der Lösungen wesentlich geringere Gehalte ergeben, als dem Gleichgewichte, das den bei 96 Atm. Kohlensäure ausgeführten Versuchen entspricht. Nach Hähnel liegt das Maximum der Löslichkeit des Calcits zwischen 30—40 Atm. Kohlensäure und beträgt hier bei 18—25° ca. 0,04 Mol/Liter. Die Analysen ergaben bei obigen Versuchen 0,017 Mol/Liter in Lösung, also kaum die Hälfte des von Hähnel bestimmten Maximalwertes. Die Löslichkeit des Nesquehonits bei hohen Kohlensäuredrucken ist nicht bekannt. Nach den Leitfähigkeits- und Druckbomben-Versuchen zu urteilen, sind Nesquehonitlösungen gegen Änderungen der Temperatur und Kohlensäurekonzentration sehr empfindlich, d. h., sie stellen sehr schnell das der Temperatur und dem Kohlensäuredruck entsprechende Gleichgewicht her. Eine Calcitlösung hingegen stellte nach der Druckbehandlung das normalen Bedingungen entsprechende

Zusammenstellung der Druckversuche in der Boeke-Eitel'schen Bombe.

Versuch Nr.	Bodenkörper vor der Druckbehandlung in g: Calcit	Nesquehonit	ccm Wasser	In Lösung gingen während der Druckbehandlung mit 96 Atm. CO_2: $CaCO_3$ g / Liter	$CaCO_3$ Mol Liter	$MgCO_3$ g / Liter	$MgCO_3$ Mol Liter	Bodenkörper des Filtrates nach 2 Monaten	Bodenkörper nach der Druckbehandlung
1	10 grob		50	1.57	0.0157			Calcit	unverändert
2	10 fein		50	1.75	0.0175			Calcit	unverändert
3 a		ca 15	50			5.78	0.0685	Nesquehonit und einige kleine Rhomboeder	unverändert
3 b		ca 15	30			5.808	0.0688		
4	ca 2 g grob-Krist.	50 ccm ges. Lösg.							$CaCO_3$-Oolithe neben Calcit. Amorpher Mg-haltiger Niederschlag.
5	50 ccm ges. Lösg.	ca 2 g							unverändert
6	2	2	50	0.78	0.0078	2.1	0.024		Calcit, Nesquehonit, amorpher Niederschlag
				(Die Lösung wurde erst nach 2 Stunden abfiltriert)					
7	0.8	0.8	50	0.8	0.008	1.57	0.018	Calcit, Nesquehonit, kleine Sphärolithe	unverändert
8	0.5	0.5	50	0.036	0.0003	3.02	0.035	Calcit, Nesquehonit, amorpher Mg-haltiger Niederschlag. Sphärolithe	unverändert mit wenig amorphem Niederschlag
9	1.5	1.5	50	nicht bestimmt		5.32	0.063	Calcit, Nesquehonit, Sphärolithe, wenig amorpher Niederschlag	Neben dem Ausgangsmaterial einige Sphärolithe
10	2	2	30	0.330	0.003	2.29	0.027	Feinkrist. Niederschlag von Calcit u. Nesquehonit, Mg-haltige Sphärolithe m pos. Nadelrichtg.	unverändert
11	0.5	1	30	1.18	0.012	2.5	0.03	Amorpher, Mg-haltiger Niederschlag	Neben dem Ausgangsmaterial viel amorpher Mg-haltiger Niederschlag.
12	0.2	2	30	0.75	0.008	4.54	0.053	Nesquehonit, amorpher Mg-haltiger Niederschlag.	Neben dem Ausgangsmaterial sehr viel amorpher, Mg-haltiger Niederschl.
13	5	1	25	0.53	0.005	2.87	0.034	Nesquehonit, Sphäsolithe. Winzige Mg-haltige Rhomboeder (n=1.65). Vermutlich Dolomit	unverändert Calcitkristalle teilweise mit amorphem Niederschlage überzogen
14	5	1	25	0.63	0.006	0.85	0.01	Nesquehonit Calcit, Sphärolithe mit pos Nadelrichtung, amorpher Niederschlag.	unverändert
15	0.2	2 Magnesit	40	1.142	0.0114	7.2	0.08	Amorpher Mg-haltiger Niederschlag.	unverändert
				(Die Lösung lief trübe durch das Filter)					

Gleichgewicht in der Lösung erst im Verlauf von einigen Wochen wieder her. Die Analysen der Lösungen über Nesquehonit und Calcit als gemeinsamen Bodenkörper zeigten, daß auch bei hohen Kohlensäuredrucken die beiden Lösungskomponenten ihre Löslichkeit gegenseitig herabdrücken, und zwar wird anscheinend die Löslichkeit des Nesquehonits bei Steigerung des Calciumgehaltes in der Lösung stärker beeinflußt, als dieses umgekehrt der Fall ist.

Sind die Mitchel'schen Versuche und die darauf basierenden Ergebnisse, daß sich Dolomit aus Calcium-Magnesiumcarbonatlösungen bei gewöhnlicher Temperatur und ca. 6—11 Atm. Kohlensäure bei hinreichender Versuchsdauer bilden kann, reproduzierbar, so wäre damit eine prinzipielle Lösung der Frage über die Dolomitbildung im Meerwasser gegeben. Anderenfalls ist, begründet auf die Versuchsergebnisse der Linck'schen Schule und Untersuchungen von Leitmeier (20) über die Dolomitbildung bei 0—60° aus Calcium-Magnesiumcarbonatlösungen, die Annahme am wahrscheinlichsten, daß im Meerwasser die Entstehungsmöglichkeit für Linck'sche Mischsalze gegeben ist, die sich unter Erhöhung der Temperatur und Druck in Dolomit umkristallisieren können. Als Beweis für diese Annahme führt Leitmeier den Befund auf dem Atoll Funafuti und anderen Atollen im Stillen Ozean an, „wo Dolomit erst in tieferen Lagen, auf Funafuti erst von 640 Fuß an gefunden wurde, während die höheren Partien frei von Dolomit waren. Auch W. Meigen erwähnt die Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit einer derartigen nachträglichen Umkristallisation".

E. Zusammenfassung.

1. Durch Anfärbung mit Diphenylcarbazid, Diphenylcarbazon, Diphydroxy-azo-p-nitrobenzol und Chinalizarin in alkalischer Lösung ist es möglich, Dolomit, Magnesit und Calcit auch im Dünnschliffe nebeneinander zu bestimmen. Calcit bleibt ungefärbt, Dolomit und Magnesit unterscheiden sich durch die Intensität der Anfärbung und durch die Zeit, in der diese Anfärbung erfolgt.

2. Die spez. Leitfähigkeit einer über Dolomit gesättigten Lösung ist an der Luft zu $\varkappa_{19} = (19,6—22,3) \cdot 10^{-6}$ und bei 1/100 Atm. Kohlensäure zu $\varkappa_{20} = 150 \cdot 10^{-6}$ bestimmt worden.

3. Leitfähigkeitsmessungen an gesättigten Calcitlösungen mit wachsendem Zusatz von Nesquehonitlösung ergaben, daß die beiden Lösungskomponenten ihre Löslichkeit gegenseitig herabsetzen. War in der Lösung das Verhältnis der Molkonzentrationen von Magnesium zu Calcium auf 20 gestiegen, so schied sich aus dieser neben Calcit auch Nesquehonit als Bodenkörper aus.

4. Bei Zimmertemperatur und Anwendung von 96 Atm. Kohlensäure zeigte es sich, daß die Bodenkörper — Calcit, Nesquehonit und Magnesit — der Ausgangslösungen nach 3-stündiger Druckbehandlung unverändert geblieben waren. Aus den Analysenwerten der Lösungen mit Calcium- und Magnesiumcarbonat als gemeinsamen Bodenkörper ging nach der Druckbehandlung hervor, daß sich auch bei dem angewandten hohen Kohlensäuredruck die beiden Lösungskomponenten löslichkeitsvermindernd beeinflußten. Aus den abfiltrierten Lösungen schieden sich im Verlaufe von zwei Monaten Linck'sche Mischsalze, Nesquehonit und Calcit aus. Bei einem Versuche liegt die Vermutung nahe, daß sich aus der Lösung Dolomit ausgeschieden hatte. Der Brechungsindex der beobachteten kleinen Rhomboeder wurde zu 1,66 und 1,68 bestimmt. Von alkalischer Chinalizarin-Lösung wurden die Rhomboeder nach 8-stündiger Behandlung blau angefärbt. Eine Überprüfung der Ergebnisse konnte wegen Umbaues des Mineralogischen Institutes nicht stattfinden.

F. Literaturverzeichnis.

1. F. Halla: Monatsh. f. Chem. Bd. **57**, p. 1 (1931).
2. J. Lemberg: N. J. f. Min. **1888** p. 246.
3. K. Spangenberg: Hintze's Handb. d. Min. Bd. **L**, p. 3272 (1930).
4. F. Feigl und H. Leitmeier: CBl. f. Min. 1928, p. 74.
5. H. Slotta und Jakobi: Zs. f. anal. Chem. **77**, p. 344 (1929).
6. W. Ruigh: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, p. 1456 (1929).
7. K. Suitsu und K. Okuma: J. Soc. Chem. Ind. Japan **29**, p. 123 (1926).
8. E. Engel: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, p. 1812 (1930).
9. C. Doelter: Handb. d. Mineralchem. Bd. **II**, p. 519 (1914).
10. F. Clarke und C. Schneider: Doelters Handb. d. Mineralchem. Bd. **II**, p. 414 (1914).
11. C. Doelter: Handb. d. Mineralchem. Bd. **II**, p. 382 (1914).
12. F. Hahn: Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, p. 1394 (1924).
13. G. Linck: Ztschr. d. deutsch. geol. Ges., Monatsberichte **61**, p. 230 (1909).
14. K. Spangenberg: Zs. f. Krist. **52**, p. 529 (1913).
15. E. A. Mitchel: Journ. chem. Soc. London, Bd. **123**, p. 1887 (1923).
16. O. Bär: Diss. Frankfurt 1924.
17. C. Hintze: Handb. d. Mineral. Bd. **I**, p. 3347 (1930).
18. J. Johnston: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, II, p. 2083 (1929).
19. A. Thiel: Chem. Ber. **47**, p. 945 (1914).
20. H. Leitmeier: N. J. f. Min. 1916 BB. **XL**, p. 699.
21. H. C. Wells: Journ. Amer. chem. Soc. Bd. **37**, p. 1704 (1915).
22. H. de Senarmont: Lieb. Ann. **80**, p. 215 (1851).
23. C. Hintze: Handb. d. Mineral. Bd. **I**, p. 3293 (1930).
24. O. Haehnel: J. prakt. Chem. **108**, p. 60 (1924).
25. G. v. Knorre: Zs. anorg. Chem. **34**, p. 260 (1904).

Lebenslauf.

Am 26. Juni 1906 wurde ich, Charlotte Iwert, in Breslau geboren. Ich bin ev. Bekenntnisses und preußischer Staatsangehörigkeit. Von meinem siebenten Lebensjahre an besuchte ich in Ratzebuhr während drei Jahren die Grundschule, anschließend in Köslin die Fürstin-Bismarck-Schule, an der ich im Frühjahr 1926 die Reifeprüfung ablegte. Darauf begann ich im Sommer-Semester 1926 in Würzburg mit dem Studium der Naturwissenschaften, das ich in München, Freiburg und Marburg fortsetzte. Im Winter-Semester 1929 begann ich mit der Durchführung der vorliegenden Untersuchung im Marburger Mineralogischen Institut. Im Dezember 1931 bestand ich das Rigorosum und das Staatsexamen für das Lehramt an höheren Schulen.

Seit April 1932 bin ich der Fürstin-Bismarck-Schule in Köslin als Referendarin zur weiteren Ausbildung zugewiesen.

Meine akademischen Lehrer waren:

in Würzburg: die Herren Haßmüller, Knapp, Rost, Schleip, Wagner;

in München: die Herren Carathéodory, Merkel, Mollison, Perron, Pfänder, Wien;

in Freiburg: die Herren Bolza, Cohn, Feuerstein, v. Hevesy, Honecker, Kapferer, Kast, Loewy, Mie, Seith, Staudinger, Zermelo;

in Marburg: die Herren v. Auwers, Grüneisen, Krafft, Meerwein, F. A. Schulze, Strecker, Tomaschek, Valeton, Weigel, Wittig.

Ihnen allen bin ich zu aufrichtigem Danke verpflichtet. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Oskar Weigel, gilt mein besonderer Dank für Anregung und freundliche Unterstützung bei Anfertigung der vorliegenden Arbeit.